

**PLAQUE DE VERRE DESTINEE A RECEVOIR UN DEPOT METALLIQUE ET
RESISTANT A LA COLORATION SUSCEPTIBLE D'ETRE PROVOQUEE PAR UN
TEL DEPOT**

5 La présente invention porte sur une plaque de verre destinée à constituer un produit en forme de plaque dotée sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un dépôt métallique, ladite plaque étant résistante à une coloration due à au moins une espèce métallique M⁺ dudit dépôt métallique, laquelle espèce, dans les conditions de fabrication et/ou d'utilisation du produit, est susceptible de migrer dans le verre à partir de sa surface et de subir alors une réduction en espèce M⁰ responsable de la coloration.

10 Les espèces métalliques pouvant induire une coloration indésirable sont notamment Ag, Cu et Au.

15 De telles colorations indésirables apparaissent, du fait d'interactions entre les composants du verre et ces espèces métalliques, soit au cours des traitements de fabrication des produits, plus particulièrement lorsque ces traitements comportent des étapes de chauffage favorisant la migration des espèces responsables de la coloration indésirée dans le verre, et également tout au long du vieillissement et de l'usage des produits, en particulier lorsque l'usage implique température élevée et/ou bombardement électronique.

20 25 Les produits en plaques ayant reçu un dépôt métallique présentant des risques de coloration du verre sont dénommés « substrats » dans le domaine de l'électronique. Ce sont notamment les faces d'écrans de télévision, d'écrans d'ordinateurs, de manière générale, les écrans émissifs, tels que des écrans plasmas (Plasma Display Panel), des écrans électroluminescents et des écrans à cathode froide (Field Emission Display).

30 35 Comme autres produits, on peut mentionner les lampes planes, les microlentilles à gradient d'indice, ainsi que les lunettes arrière chauffantes d'automobile.

Les écrans émissifs courants comportent un substrat en verre sur lequel sont déposées des couches transparentes très minces d'oxyde mixte d'étain et d'indium.

(ITO), puis des couches également transparentes, très minces, d'argent, constituant un second réseau d'électrodes, ces électrodes se trouvant au sein d'un matériau diélectrique.

On observe que ces substrats ont tendance à développer une coloration jaune qui contribue à dégrader la qualité d'image, notamment en réduisant son intensité lumineuse et en modifiant ses couleurs, et qui donne à l'écran un aspect sale et peu présentable. On attribue ce phénomène de jaunissement au fait que les ions Ag⁺ migrent dans le verre où ils sont réduits sous la forme de particules colloïdales Ag⁰, lesquelles absorbent la lumière dans l'intervalle à longueur d'onde de 390 à 420 nm.

Cette anomalie de coloration peut apparaître à différents moments :

lors de la fabrication de l'écran s'il a été nécessaire de conduire un traitement haute température, l'élévation de température favorisant la migration des ions Ag⁺ ; lors de l'utilisation par exemple, où l'élévation de température ou un bombardement électronique vont encore favoriser la coloration.

par le vieillissement normal de l'écran, les ions Ag⁺ migrant davantage au cours du temps, notamment lorsqu'ils sont sous tension.

Les mêmes problèmes qu'avec les écrans se posent avec les lampes planes, les microlentilles et les lunettes arrière.

Il y a donc un besoin de disposer d'une plaque de verre telle que définie ci-dessus, ne présentant pas de coloration, dans les conditions de fabrication et d'utilisation des produits finis, tels qu'écrans.

La présente invention apporte une solution à ce problème.

A cet effet, la plaque de verre selon la présente invention est caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins en surface et sur au moins une face sensible à la coloration une composition apte à limiter ou à bloquer ladite migration et/ou ladite réduction de la ou des espèces M⁺.

Conformément à une caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, celle-ci peut ainsi avoir été élaborée pour présenter en surface et sur la ou les

faces sensibles à la coloration et au moins sur une profondeur sur laquelle l'espèce M^{+} est susceptible de migrer, une quantité d'agent réducteur apte à réduire l'espèce M^{+} qui est au plus égale à $1,40 \times 10^{-4}$ mole/cm², en particulier au plus égale à 7×10^{-5} mole/cm² lorsque l'espèce métallique M^{+} est Ag^{+} .

L'agent réducteur est choisi parmi les éléments à degrés d'oxydation multiples tels que Fe, S, Sn, Sb et les mélanges de ces éléments. De préférence, on choisit Fe, S et/ou Sn.

Le protocole de cette mesure est le suivant:

Sur une feuille de verre, on dépose une couche d'argent métallique d'environ 400 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique. La feuille est ensuite chauffée sous air à 600°C pendant 1 heure, puis elle est traitée avec de l'acide nitrique afin d'éliminer la couche d'argent de surface.

Le profil de l'argent dans la couche superficielle du verre est réalisé par SIMS : il présente une bosse correspondant à la réduction de l'argent par l'agent réducteur. La quantité d'agent réducteur, en mole par cm², est obtenue en mesurant la teneur en argent intégrée sur l'épaisseur du verre correspondant à la bosse d'argent.

Cette mesure exprime une quantité d'agent réducteur en surface du verre qu'il y a lieu de ne pas dépasser pour que les ions M^{+} n'aient pas la possibilité d'être réduits au point de provoquer une coloration inacceptable. Un verre obtenu par le procédé « Float » présente, sur sa face qui a été en contact avec le bain d'étain, une plus grande teneur en agent réducteur que sur la face opposée. Il ne sera cependant pas suffisant de se contenter d'appliquer la couche comportant le métal susceptible de migrer sur cette seconde face, moins sensible à la coloration.

On peut également souligner que ladite quantité d'agent réducteur selon l'invention est celle du verre tel qu'il est élaboré sans une étape supplémentaire de polissage qui aurait permis de parvenir à la couche de surface ayant la quantité d'agent réducteur recherchée.

Conformément à une autre caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente

Invention, cette dernière est dotée sur la ou les faces sensibles à la coloration d'une couche barrière à la migration des espèces M^+ , sur laquelle des couches fonctionnelles continues ou discontinues sont aptes à adhérer, et qui n'est pas susceptible de réagir chimiquement avec lesdites couches fonctionnelles de manière à détériorer les propriétés de celles-ci.

En particulier, la couche barrière peut être choisie parmi les couches à base d'oxyde(s) métallique(s) tels que SiOC ($x = 0,2 \dots y = 0,1$; les bornes étant exclues), MgO , ZnO et $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}$ (x et y étant chacun une valeur non nulle ; $z = 2x + y$), et les couches à base d' AlN et de mélanges de Si_xN_y et d' AlN .

De préférence, la couche barrière est non conductrice. Eventuellement, on peut appliquer sur la couche barrière, avant de déposer la première couche fonctionnelle, une couche supplémentaire en SiO_2 , SiOC ou Si_xN_y différente de la couche barrière.

À titre d'exemples de couches fonctionnelles, on peut citer les couches anti-salissures de TiO_2 et les couches conductrices d' ITO , de SnO_2 , de $\text{SnO}:Sb$ et de $\text{ZnO}:Al$.

Conformément à une autre caractéristique particulière de la présente invention, le baryum n'entre dans la teneur en métaux alcalino-terreux que dans une proportion limitée, c'est-à-dire en quantité telle que la teneur en BaO n'excède pas 2% en poids de la composition de verre.

Conformément à encore une autre caractéristique particulière de la plaque de verre de la présente invention, cette dernière comporte une teneur en métaux alcalins dans des conditions assurant un effet dit alcali mixte. De préférence, les métaux alcalins sont le lithium, le sodium et le potassium. En particulier, les métaux alcalins sont le sodium et le potassium, présents sous forme de leurs oxydes correspondants Na_2O et K_2O en des quantités molaïres satisfaisant la relation suivante :

$$0,35 \leq \text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \leq 0,65$$

Conformément à d'autres caractéristiques particulières de la plaque de verre selon la présente

invention, cette dernière présente une teneur pondérale en alumine au plus égale à 3% et/ou une teneur pondérale en silice au moins égale à 65%.

Dans le cas où la plaque de verre a une région de surface sensible à la coloration, une composition différente de celle du cœur avec la quantité d'agent réducteur telle qu'indiquée ci-dessus, ou est dotée d'une couche barrière, de préférence non conductrice, également telle que définie ci-dessus, la couche de surface apte à limiter ou à bloquer la migration ou la réduction de la ou des espèces. M^t a avantageusement une épaisseur inférieure à 100 µm, de préférence inférieure à 50 µm, notamment inférieure à 20 µm.

Au moins dans les deux cas qui viennent d'être cités, la plaque de verre peut avoir été élaborée sous la forme d'un ruban obtenu par flottage sur un bain de métal fondu, tel qu'un bain d'étain, la face du verre sensible à la coloration dans le produit fini étant celle opposée à celle qui a été en contact avec l'étain.

Conformément à encore une autre caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, cette dernière présente une température inférieure de recuissage (« strain point ») correspondant à la température à laquelle le verre a une viscosité de l'ordre de 10^{14.5} poises qui est supérieure à 550 °C, en particulier supérieure à 580 °C.

Conformément à encore une autre caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, dans le cas où celle-ci a été élaborée sur un bain d'étain, sa composition est choisie pour permettre son élaboration dans des conditions freinant la migration de Sn⁺ ou H₂ dans la face atmosphère de ruban de verre. Pour ce faire, la teneur en H₂ de l'atmosphère réductrice de N₂+H₂ au-dessus du bain est abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la pression de vapeur saturante de SnS et pour limiter la diffusion de H₂ dans la face atmosphère. La température du bain et celle du verre sont également abaissées par rapport aux conditions normales de travail, la teneur en sulfate du verre étant avantageusement abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la

teneur en SNS.

En particulier, au moins l'une des conditions suivantes a été vérifiée :

viscosité du verre correspondant à $\log \eta = 3,5$, à une température au plus égale à 1230°C , de préférence comprise entre 1180 et 1220°C (η étant exprimé en dPa.s).

température du bain au plus égale à 1220°C ;
température de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus 1280°C ;

teneur en η dans l'atmosphère du bain inférieure ou égale à 7% en volume.

Conformément à d'autres caractéristiques particulières de la plaque de verre selon la présente invention, cette dernière contient au moins un élément apte à colorer le verre dans une couleur complémentaire de la couleur risquée du fait de la diffusion de M⁺, par exemple Co²⁺.

Un verre ayant la composition suivante répond à la présente invention, les proportions pondérales des constituants étant les suivantes :

	SiO ₂	65 - 75 %
	Al ₂ O ₃	0 - 3 %
25	ZrO ₂	2 - 7 %
	Na ₂ O	0 - 8 %
	K ₂ O	2 - 10 %
	CaO	3 - 10 %
	MgO	0 - 5 %
30	SrO	3 - 12 %
	BaO	0 - 2 %
	Autres oxydes	0 - 2 %

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une plaque de verre résistant à la coloration par un procédé de flottage sur bain d'étain fondu, caractérisé par le fait que l'on conduit le flottage dans les conditions suivantes :

viscosité du verre correspondant à $\log \eta = 3,5$, à une température au plus égale à 1230°C, de préférence comprise entre 1180 et 1220°C (η étant exprimé en dPa.s); température du bain au plus égale à 1220°C; température de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus 1280°C; teneur en H₂ dans l'atmosphère du bain inférieure ou égale à 7% en volume.

La présente invention porte également sur l'application d'une plaque de verre telle que définie ci-dessus ou obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus, à la fabrication de produits en verre en forme de plaques ayant reçu des dépôts métalliques susceptibles de générer une coloration lors de traitements notamment à haute température pendant leur fabrication et/ou lors de l'utilisation du fait d'interactions entre les composants du verre en lui-même et ces métaux, en particulier à la fabrication d'écrans émissifs tels qu'écrans plasmas, écrans électroluminescents et écrans à cathode froide, de lampes planes, de microlentilles à gradient d'indice et de lunettes arrière d'automobiles.

Les exemples suivants illustrent la présente invention, sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES 1 à 3

Ces exemples illustrent l'effet de la température de coulée du verre et de la teneur en H₂ dans le bain d'étain sur la coloration du verre final.

Des verres silico-sodo-calciques classiques sont élaborés sous la forme d'un ruban par flottage sur un bain d'étain dans les conditions définies ci-après. Ces verres présentent les coordonnées chromatiques L*, a* et b* suivantes mesurées pour une épaisseur de 6 mm, sous illuminant D₆₅, en prenant l'observateur de référence colorimétrique CIE 1931.

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
Temp. de coulée (°C)	1269	1330	1330
Teneur en H ₂ (%)	6,3	0	> 6
L*	94,7	94,5	94,5
a*	-2,01	-2,44	-2,47
b*	5,59	6,63	7,31

On observe que les verres des Exemples 1 et 2 selon l'invention présentent une valeur de b* plus faible que celle du verre de l'Exemple 3 (Comparatif), ce qui correspond à une coloration jaune moins importante. La réduction de la température de coulée du verre (Exemple 1) ou de la teneur en H₂ dans le bain d'étain (Exemple 2) permet de réduire le jaunissement du verre.

EXEMPLES 4 et 5

Ces deux exemples illustrent l'influence de la composition du verre sur la teneur en agent réducteur en surface.

Sur une feuille de verre, on dépose une couche d'argent métallique d'environ 400 µm d'épaisseur par pulvérisation cathodique. Après un traitement à 600°C sous air pendant 1 heure, la face portant le dépôt d'argent est traitée avec de l'acide nitrique.

Le verre conforme à l'invention (Exemple 4) a la composition suivante en % pondéral :

SiO ₂	67,5
Al ₂ O ₃	0,5
ZrO ₂	2,0
Na ₂ O	4,0
K ₂ O	8,0
CaO	9,0
SrO	9,0

La quantité d'agent réducteur mesurée par SIMS comme indiqué précédemment est égale à $2,89 \times 10^{-3}$ mole/cm². Cette quantité est égale à $1,40 \times 10^{-3}$ mole/cm² pour un verre silico-sodo-calcaire classique obtenu par flottage sur bain d'étain fondu traité dans les mêmes conditions (Exemple 5).

REVENDICATIONS

1. Plaque de verre destinée à constituer un produit en forme de plaque dotée sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un dépôt métallique, ladite plaque étant résistante à une coloration due à au moins une espèce métallique M^{+} dudit dépôt métallique, laquelle espèce dans les conditions de fabrication et/ou d'utilisation du produit est susceptible de migrer dans le verre à partir de sa surface et de subir alors une réduction en l'espèce M^{+} responsable de la coloration, caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins en surface et sur au moins une face sensible à la coloration une composition apte à limiter ou à bloquer ladite migration et/ou ladite réduction de la ou des espèces M^{+} .
2. Plaque selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle a été élaborée pour présenter en surface et sur la ou les faces sensibles à la coloration et au moins sur une profondeur sur laquelle l'espèce M^{+} est susceptible de migrer, une quantité d'agent réducteur apte à réduire l'espèce M^{+} qui est au plus égale à $1,40 \times 10^{-7}$ mole/cm² lorsque l'espèce métallique M^{+} est Ag.
3. Plaque selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'agent réducteur est choisi parmi les éléments à degrés d'oxydation multiples tels que Fe, S, Sn, Sb et les mélanges de ces éléments.
4. Plaque selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ladite quantité d'agent réducteur est au plus égale à 7×10^{-9} mole/cm², notamment au plus égale à $3,5 \times 10^{-9}$ mole/cm².
5. Plaque selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle est dotée sur la ou les faces sensibles à la coloration d'une couche barrière à la migration des espèces M^{+} , sur laquelle des couches fonctionnelles continues ou discontinues sont aptes à adhérer, et qui n'est pas susceptible de réagir chimiquement avec lesdites couches fonctionnelles de manière à détériorer les propriétés de celles-ci.

6 - Plaque selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la couche barrière est choisie parmi les couches à base d'oxyde (s) métallique (s) tels que SiO_xC_y ($x = 0-2$, $y = 0-1$, les bornes étant exclues), MgO , ZnO et $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ (x et y étant une valeur non nulle, $z = 2x + y$), et les couches à base d'AlN et de mélanges de Si_3N_4 et d'AlN.

7 - Plaque selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la couche est non conductrice.

8 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le baryum n'entre dans la teneur en métaux alcalino-terreux que dans une proportion limitée, la teneur en BaO n'excédant pas 2% en poids de la composition de verre.

9 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle comporte une teneur en métaux alcalins dans des conditions assurant un effet dit alcali mixte.

10 - Plaque selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les métaux alcalins sont le lithium, le sodium et le potassium.

11 - Plaque selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les métaux alcalins sont le sodium et le potassium, présents sous forme de leurs oxydes correspondants, Na_2O et K_2O en des quantités molaires satisfaisant la relation:

$$0,35 \leq \text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \leq 0,65$$

12 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur pondérale en alumine au plus égale à 3%.

13 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur pondérale en silice au moins égale à 65%.

14 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'une couche de surface apte à limiter ou à bloquer la migration ou la réduction de la ou des espèces M^{+n} a une épaisseur inférieure à 100 μm , de préférence inférieure à 50 μm , notamment inférieure à 20 μm .

15 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle a été élaborée sous la forme d'un ruban obtenu par flottage sur un bain de métal fondu, tel qu'un bain d'étain, la face du verre sensible à la coloration dans le produit fini étant celle opposée à celle qui a été en contact avec l'étain au moins dans le cas d'un verre tel que défini à l'une des revendications 2 à 4.

5 16 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle présente une température inférieure de recuisson supérieure à 550°C.

10 17 - Plaque selon l'une des revendications 15 ou 16, ladite plaque ayant été élaborée sur un bain d'étain caractérisée par le fait que sa composition est choisie pour permettre son élaboration dans des conditions freinant la migration de Sn ou H₂ dans la face atmosphère de ruban de verre, la teneur en H₂ de l'atmosphère réductrice de N₂ + H₂ au-dessus du bain étant abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la pression de vapeur saturante de SnS et la température du bain et celle du verre étant abaissées par rapport aux conditions normales de travail, la teneur en sulfate du verre étant avantageusement abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la teneur en SnS.

15 18 - Plaque selon la revendication 17, caractérisée par le fait qu'au moins l'une des conditions suivantes a été vérifiée :

20 viscosité du verre correspondant à log Η = 3,5, à une température au plus égale à 1230°C, de préférence comprise entre 1180 et 1220°C ; température du bain au plus égale à 1220°C ; température de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus 1280°C ; teneur en H₂ dans l'atmosphère du bain inférieure ou égale à 7 % en volume.

25 19 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un élément apte colorer le verre dans une couleur complémentaire de la couleur risquée du fait de la diffusion de M⁺, par exemple Co²⁺.

30 20 - Plaque selon la revendication 17, ayant la

composition suivante, les proportions pondérales des constituants étant les suivantes :

	SiO ₂	65 - 75 %
5	Al ₂ O ₃	0 - 3 %
	ZrO ₂	2 - 7 %
	Na ₂ O	0 - 8 %
	K ₂ O	2 - 10 %
	CaO	3 - 10 %
10	MgO	0 - 5 %
	SrO	3 - 12 %
	BaO	0 - 2 %
	Autres oxydes	0 - 2 %

15 21) Procédé de fabrication d'une plaque de verre résistant à la coloration telle que définie à l'une des revendications 1 à 20, par un procédé de flottage sur bain d'étain fondu, caractérisé par le fait que l'on conduit le flottage dans les conditions suivantes :

20 viscosité du verre correspondant à $\log \eta = 3,5$, à une température au plus égale à 1230°C, de préférence comprise entre 1180 et 1220°C ;

25 température du bain au plus égale à 1220°C ; température de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus 1280°C ;

température en H₂ dans l'atmosphère du bain inférieure ou égale à 7 % en volume.

22) Application de la plaque de verre telle que définie à l'une des revendications 1 à 20 ou obtenue par le procédé tel que défini à la revendication 21, à la fabrication de produits en verre en forme de plaques ayant reçu des dépôts métalliques susceptibles de générer une coloration lors de traitements notamment à haute température pendant leur fabrication et/ou lors de l'utilisation, du fait d'interactions entre les composants du verre en lui-même et ces métaux, en particulier à la fabrication d'écrans émissifs tels qu'écrans plasmas, écrans électroluminescents et écrans à cathode froide, de lampes planes, de microlentilles à gradient d'indice et de lunettes arrière d'automobiles.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**